

Die Überdruckpolymerisation

**Vergleichende Untersuchungen der physikalischen
und chemischen Eigenschaften von Autopolymerisaten
in Abhängigkeit von der Polymerisationsführung**

von

Mohammad Mazouri

aus

Rasht/Iran

Aus der Prothetischen Abteilung
(Vorstand: Prof. Dr. Dr. H. Paschke)
der Klinik und Poliklinik
für Zahn-, Mund- und Kieferkranke
der Universität Erlangen-Nürnberg
(Direktor: Prof. Dr. Dr. G. Steinhardt)

Die Überdruckpolymerisation

Vergleichende Untersuchungen der physikalischen
und chemischen Eigenschaften von Autopolymerisaten
in Abhängigkeit von der Polymerisationsführung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt
von
Mohammad Mazouri
aus
Rasht/Iran

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg



Dekan: Prof. Dr. E. Wetterer
Referent: Priv.-Doz. Dr. L. Kobes
Koreferent: Prof. Dr. Dr. H. Paschke

Tag der mündl. Prüfung: 8. 7. 1968

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	2
Problemstellung	4
Allgemeiner Überblick	5
Chemie der makromolekularen Verbindungen	
Polymerisation	6
Autoplaste (Kaltpolymerisate)	10
Schematische Zusammenstellung der Autoplaste	
Ablauf der Polymerisation bei Raumtemperatur	
Ablauf der Polymerisation	12
Entstehung der Poren bei den Autoplasten	13
Möglichkeit zur Beseitigung der Poren	
"POLYCLAV" (R)	15
Das Aushärten im "POLYCLAV" (R)	
Bedienungsanleitung für den "POLYCLAV"	17
Spezielle Untersuchungen	19
Gang der Untersuchungen	
Prüfung auf den Gehalt an Restmonomer	20
Verfahren bei der Prüfung auf Restmonomergehalt	23
Ergebnisse	
Untersuchung der gemessenen Größe und absoluten Werte	24
Farbbeständigkeit	25
Gang der Untersuchungen	26
Schlagzähigkeit und Biegefestigkeit	28
Werttabelle des Biegeversuches	29
Oberflächenhärte	30
Diskussionen, Ergebnisse, Zusammenfassung	32

Einleitung

Der vollsynthetische Kunststoff stellt in der modernen Zahnheilkunde neben Metallen und keramischen Stoffen den wichtigsten Werkstoff für jede Art von Zahnersatz dar. Es handelt sich dabei um Substanzen, die durch eine Zusammenlagerung (Polymerisation) gleicher oder ähnlicher ungesättigter Radikale von niederem Molekulargewicht entstehen.

In der Prothetik hat der Kunststoff auf Akrylatbasis den Kautschuk schon seit langem verdrängt. Die Entwicklung zu dem heutigen Stand der Kieferorthopädie wäre ohne diesen Werkstoff überhaupt nicht möglich gewesen.

Die Industrie hat in der Weiterentwicklung der Kunststoffe für die Zahnheilkunde die Kaltpolymerisate (Autoplaste) zur Verfügung gestellt. Durch Zugabe von besonderen Startersubstanzen kann eine Polymerisation unter normalen Raumbedingungen in Gang gebracht werden. Dadurch steht für dieses Material eine noch weitere und breitere Anwendungsmöglichkeit auf allen Gebieten der Zahnheilkunde offen.

Im Laufe der Zeit kristallisierten sich jedoch die negativen Eigenschaften dieser Autoplaste gegenüber den Heißpolymerisaten heraus, wenn sie unter normalen atmosphärischen Bedingungen verarbeitet werden. Im Vordergrund stehen dabei Porosität, Farbveränderungen und toxische Schäden.

Es treten besonders zahlreiche Poren auf, die die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Endproduktes stark beeinträchtigen.

Die Versuche, den Polymerisationsablauf hinsichtlich eines fehlerfreien Endproduktes günstig zu beeinflussen, führten zur Konstruktion des " POLYCLAV" (R) , WZ DENTAURUM .

Hierbei besteht die Möglichkeit, die Polymerisation unter 2 atü durchzuführen, ohne daß der Vorteil der raschen Verarbeitbarkeit der Autoplaste beeinträchtigt wird.

Weitgehend porenlose Arbeitsstücke sind das Ergebnis. Dies war bisher nicht einmal bei Kühlung der Selbstpolymerisate während des Polymerisationsvorganges möglich. (ROTH)

Problemstellung:

Es soll experimentell festgestellt werden, ob die unter Druck-
einwirkung im " POLYCLAV" (R) entstandenen Polymerisations-
produkte nach wie vor die negativen Eigenschaften

- 1) Restmonomergehalt
- 2) Farbveränderungen
- 3) Porosität
- 4) Verminderte Schlag-
und Biegefestigkeit
- 5) Verminderte Oberflächenhärte

zeigen, oder deutliche Änderungen gegenüber denjenigen Ma-
terialien festzustellen sind, die unter normalen atmosphä-
rischen Bedingungen verarbeitet wurden.

Folgende Kaltpolymerisate wurden untersucht:

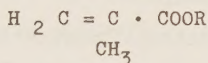
PALADUR WZ KULZER (Chargen Nr. 89935)

PALAFERM WZ KULZER (Chargen Nr. 194/30)

ORTHOCRYL WZ DENTAURUM (ohne Chargen Nr.)

Allgemeiner Überblick

WESEN UND EIGENSCHAFTEN DER UNTERSCHIEDLICHEN HOMOLOGEN METHACRYLATE:



Chemie der makromolekularen Verbindungen

Die makromolekularen Endprodukte sind aus Molekülen verschiedener Größen und verschiedenen Molekulargewichtes zusammengesetzt, während sich die niedermolekularen Ausgangsstoffe aus Molekülen von einheitlichem Bau und gleicher Größe aufbauen. Deshalb werden die makromolekularen Stoffe auch als polymolekulare Stoffe bezeichnet und das von ihnen angegebene Molekulargewicht ist nur ein Durchschnittswert. "Mit der Zunahme des Molekulargewichtes ist eine Erhöhung des Schmelzpunktes, des Siedepunktes, der Dichte und Härte verbunden, während die Löslichkeit herabgesetzt wird."

(WEIKART)

Die hohe Molekulargröße und die Art der Ordnung verleiht diesen Stoffen Eigenschaften, welche die niedermolekularen Verbindungen nicht besitzen. Zu nennen wären: besonders leichte Formbarkeit auch zu komplizierten Formstücken, Unempfindlichkeit gegen schroffe Temperaturwechsel, große Beständigkeit gegen ätzende Chemikalien, niedriges spezifisches Gewicht. (WEIKART)

Bei der synthetischen Herstellung der makromolekularen Stoffe gibt es drei Bindungswege:

- 1) durch Kondensation
- 2) durch Polyaddition
- 3) durch Polymerisation

von denen in vorliegendem Fall die Polymerisation von Interesse ist.

Polymerisation

Polymerisation ist eine Zusammenlagerung vieler einzelner ungesättigter Moleküle (ungesättigter organischer Substanzen) zu einem großen Molekül ohne Bildung eines Zwischenproduktes und ohne Austritt von einfachen Verbindungen wie Alkohol, Wasser, Salzsäure und CO_2 . Dabei spielt die Öffnung der $\text{C} = \text{C}$ Doppelbindung eine Rolle.

Die Polymerisation verläuft in drei Stufen:

- 1,) die Startreaktion: Aktivierung
der monomeren Teilchen
- 2,) die Wachstumsreaktion: Bildung
der Ketten
- 3,) die Abbruchreaktion: Stabilisierung
des Makromoleküls. (WEIKART)

Es kann auf folgende Art polymerisiert werden:

- 1) Polymerisation in Substanz
- 2) Lösungspolymerisation
- 3) Emulsionspolymerisation
- 4) Suspensionspolymerisation

Von der Suspensionspolymerisation unterscheidet man noch die Perlpolymerisation.

Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes werden weitgehend durch das angewandte Polymerisationsverfahren bestimmt, da Form, Größe und Reinheit des erhaltenen Produktes von ihm abhängig ist. Polymerisate und Polyaddukte werden industriell thermoplastisch im Spritzguß-, Spritzpress- und Tiefziehverfahren verarbeitet. Dabei wird der bereits polymerisierte Kunststoff stark vorgetrocknet, erwärmt, dadurch plastifiziert und durch hohen Druck in eine Hohlform aus Metall gepresst.

Das Verfahren, das in der Zahnheilkunde Verwendung findet, wird als "chemoplastisch" bezeichnet. (EICHNER, HEINDL) Für dieses Verfahren wird Monomeres (Flüssigkeit) und Perl-, Kugel- oder Splitterpolymer (Pulver) verwendet. Die gemeinsame Basis beider Substanzen, sowohl der Flüssigkeit als auch des Pulvers ist Methacrylsäure - Methylester.



Dieser Ester ist eine Flüssigkeit mit charakteristischem, stark aromatischem Geruch; sein Siedepunkt liegt bei 103°C . Das Molekulargewicht beträgt 100. Er ist eine ungesättigte Verbindung, erkenntlich an der $-\text{C} = \text{C}-$ Doppelbindung, unterscheidet sich aber vom Polymer durch das verschiedene Molekulargewicht und die physikalischen Werte. Die Polymerisation geschieht durch Öffnung der $\text{C} = \text{C}$ - Bindung durch freie Energie zum Blockpolymerisat, welches zerkleinert das Splitterpolymer (Pulver) darstellt, oder bei Emulsions- und Suspensionspolymerisations-Führung entsteht als Endprodukt Kugel- oder Perlpolymerisat.

Der Umfang der Polymerisation und die dadurch erzielte Größe der Moleküle wird als Polymerisationsgrad bezeichnet. Wenn dieser z. B. mit 1000 angegeben wird, so besagt dies, daß sich 1000 Moleküle zu einem Makromolekül vereinigt haben. Mit dem Polymerisationsgrad steht die Viskosität in einem Zusammenhang. Die Stoffe werden dickflüssiger und nähern sich dem festen Zustand je höher der Polymerisationsgrad ansteigt. " Der Polymerisationsvorgang verläuft nicht rein linear. Man hat festgestellt, daß die sogenannten Linearpolymere mehr oder weniger verzweigt sind. Die Anordnung der Bausteine kann regelmäßig in verschiedener Form, aber auch statistisch sein. Es ist nicht anzunehmen, daß die Ketten längsgestreckte Fäden bilden, sondern daß sie mehr oder weniger unregelmäßig ineinander verschlungen sind bzw. verknäult sind wie ein Wattebausch. " (JÄNKE)

WEIKART sagt, daß solche Ketten natürlich nicht mehr frei beweglich sind. Wenn der Kettenabstand klein genug ist, kann es durch zwischenmolekulare Kräfte (- Dipolbildung-, Wasserstoffbrücken) zu Bindungen der Ketten untereinander kommen, der sog. Vernetzung. Aber auch durch mechanisches Strecken der Fadenmoleküle können solche Anlagerungen entstehen.

Alle durch Polymerisation erhaltenen sogenannten Linearpolymere sind mehr oder weniger verzweigt, weil eine im Wachsen begriffene Radikalkette mit einer beliebigen CH_2 - Gruppe einer anderen Kette z. B. unter Kettenabbruch und Ausbildung

einer neuen Radikalkette reagiert. Diesen Vorgang bezeichnet man als Radikaltransfer. Das neue Radikal kann dann mit anderen Radikalen in Reaktion treten oder, was viel häufiger geschieht, es können Monomere anwachsen, was zu mehr oder weniger verzweigten Strukturen führt. (BAYER)

Wird ein Kunststoff mit Beta - Teilchen bestrahlt, so können aus den Ketten eines Kunststoffes Wasserstoff-Atome gewissermaßen herausgerissen werden. Geschieht dies in zwei benachbarten Ketten, so kann an diesen Stellen eine Vernetzung eintreten. Vernetzungen können aber auch durch chemische Bindungen zustande kommen, sei es, daß drei- oder mehrfachfunktionelle Ausgangsstoffe zur Polymerisation kommen oder daß spezielle Vernetzer zugesetzt werden. Vernetzer sind meist organische Verbindungen mit zwei doppelten Bindungen z. B. Divinylbenzol, Acrylsäureallyl-ester, Äthylenglycoldimethacrylat u. a.

Die Vernetzung beeinflusst die Beweglichkeit der Ketten gegeneinander. Dies bedeutet, daß ein unvernetzter Kunststoff früher erweicht als ein vernetzter, bzw. daß er durch die Vernetzung aus dem löslichen, schmelzbaren in den unlöslichen, nicht schmelzbaren Zustand übergeht. Die Vernetzung kann man als Ring- oder Maschenbildung der Moleküle ansehen. Die Zahl der Ringe (Querverbindungen) ist für den Vernetzungsgrad, die Größe der Ringe für die Elastizität maßgebend. (WEIKART)

Autoplaste (Kaltpolymerisate)

Neben den Heißpolymerisaten auf Methacrylsäuremethylester-Basis, wobei ein monomerer Anteil mit einem polymerisierten Anteil zu einem knetbaren Teig vermischt und dann unter Druck durch Erwärmen in einer Gußform auspolymerisiert wird, stehen Kaltpolymerisate (Autoplaste) zur Verfügung. Diese erhärten bzw. polymerisieren ohne Wärmezufuhr durch den Zusatz geeigneter reaktionsauslösender Startersubstanzen durch Entwicklung chemischer Energie (naszierender Sauerstoff) schon bei Raumtemperatur und atmosphärischen Bedingungen.

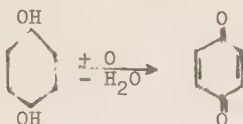
Schematische Zusammensetzung der Autoplaste:

- 1) Monomere Flüssigkeit mit Stabilisatorzusatz
(0,6 % Hydrochinon)
- 2) Bereits polymere, pulverförmige Anteile mit Zusatz von Startersubstanz (organisches Peroxyd, tertiäre Amine der aliphantischen und aromatischen Reihe, Sulfinsäure, Sulfonamine, Sulfocarbinole, Laurinmercaptan u. a. und Starterhilfssubstanzen (C_2H_5OH) beschleunigen die Bildung von Polymerisation.)
- 3) Zusätze, die eine rasche Verarbeitung ermöglichen (Höchstpolymere, Polystyrol, Vinylalkohol, Aceton)

Ablauf der Polymerisation bei Raumtemperatur.

Bei den Polymerisationskunststoffen enthält das Monomer als Stabilisator Hydrochinon und das polymere Pulver den Aktiva-

tor Benzoylperoxyd, beim Anmischen wird das Hydrochinon durch das Peroxyd zu Chinon oxydiert.



Erst wenn diese Oxydation beendet ist, können überschüssige Sauerstoff-Radikale die eigentliche Polymerisationsphase einleiten. Die Reaktion verläuft zunächst sehr langsam und kann durch Wärmezufuhr beschleunigt werden.

Über die Wirkung der Startersubstanzen, speziell der aromatischen und aliphatischen tertiären Amine ist folgendes bekannt:

Tertiäre Amine reagieren mit dem Peroxyd und unter Entstehung von Aminoxyd, das energiereich und daher stark aktivierend wirkt, so daß die Polymerisation bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten abläuft. Die tertiären Amine sind nicht als Katalysatoren anzusprechen, da sie einer chemischen Umsetzung unterliegen. Bei diesem Verfahren der Redoxpolymerisation tritt die Polymerisation erst ein, wenn die Reduktions- und Oxydationsvorgänge abgelaufen sind. Der Reaktionsverlauf und damit auch die Erhärtungszeit sind abhängig:

- 1) vom Gehalt an Katalysatoren und Acceleratoren
(je mehr desto schneller)
- 2) von der Teilchengröße des Pulvers
(je kleiner desto schneller)
- 3) vom Mischungsverhältnis
(Verschiebung zugunsten des Pulvers
desto schneller)

4) von der Menge des angemischten Pulvers

(je mehr desto schneller)

5) von der Temperatur

(je höher desto schneller)

(WEIKART)

Nach licht- und elektromikroskopischen Untersuchungen (nach WEIKART) löst nach dem Anmischen das flüssige Monomer zunächst die polymeren Kügelchen an ihrer Peripherie.

Der Ablauf der Polymerisation:

1. Phase : Benetzung des Polymeren (Pulver) durch das Monomere (Flüssigkeit), Ausbildung eines teigartigen Gemenges.
2. Phase : Eindringen des Monomeren in die polymeren Teilchen, Quellung, Teig wird knetbar!
3. Phase : Gebildete O-Radikale inaktivieren den Stabilisator
4. Phase : Vorhandene, nicht verbrauchte Radikale induzieren die Öffnung der Doppelbindung
5. Phase : Anlagerung des Monomeren zu Fäden mit oder ohne Querverbindung, Beginn der exothermen Reaktion
6. Phase : Zenit der Wärmetönung, Abbruch der Polymerisation
7. Phase : Stabilisierung des Polymerisates und Eliminierung nicht polymerisationsfähiger Anteile.

Entstehung der Poren bei den Autoplasten

Bei den Autoplasten (Kaltpolymerisaten) sind nach dem Polymerisationsablauf bei atmosphärischen Bedingungen und ohne Druckanwendung schon makroskopisch Poren festzustellen, die die guten Eigenschaften des Endproduktes stark beeinträchtigen. Diese Poren entstehen durch Lufteinriß schon beim Einstreuen des Polymer in das Monomer und auch durch Luftbeimischung beim schnellen Anteigen. Poren können als Folge eines nicht adäquaten Pulver : Flüssigkeitsverhältnisses oder bei zu großem Gesamtvolumen als Siedebblasen bei übersteigerter Exothermreaktion entstehen.

Hierbei kann es durch stürmisch einsetzende exotherme Energieabgabe soweit zur Erwärmung des Kunststoffes kommen, daß der Siedepunkt des monomeren Anteils erreicht wird. (130°C)

(SCHMIDT in EICHNER)

Möglichkeit zur Beseitigung der Poren

Die Porosität der Kaltpolymerisate nach der Erhärtung stellt immer noch ein großes Problem dar. Die Poren bieten einen guten Schlupfwinkel für Bakterienansammlungen und vermindern die physikalischen Eigenschaften des Werkstoffes.

GEIGER und BAILEY konnten Schwankungen des Porositätsgrades feststellen, wenn sie Kaltpolymerisate unter erhöhten Außen-druckverhältnissen aushärten ließen. Die Reduktion der Porosität trat auch bei Lagerung unter Wasser im Überdruckgefäß

auf, wobei bestimmte Abhängigkeitsverhältnisse von den Temperaturen gefunden wurden.

In Deutschland wurde zur Beseitigung der Porosität bei Kaltpolymerisaten von der Firma DENTAURUM, Pforzheim das Gerät " POLYCLAV " (R) und das Material ORTHOCRYL, das nach Angabe der Firma für Prothetik und Kieferorthopädie Verwendung finden soll, auf den Markt gebracht.

POLYCLAV

Zur Herstellung der Prüfkörper wurde das Gerät "POLYCLAV" (R) der Firma DENTAURUM, Pforzheim verwendet.

Das Gerät "POLYCLAV" (R) ist ein Luftdruck-Polymerisationsgefäß, in welchem bei ca 2 atü die Polymerisation in einem Wasserbad unter Druck oder nur unter atmosphärischem Überdruck ablaufen kann.

Die im "POLYCLAV" (R) erhärteten Kunststoffe weisen, bei oberflächlicher Betrachtung, wesentlich weniger Poren auf, als die bei den bisher üblichen atmosphärischen Bedingungen polymerisierten. Der im "POLYCLAV" (R) zur Polymerisation notwendige Überdruck läßt sich entweder durch Aufpumpen des Gerätes mit einer handelsüblichen Motorradpumpe oder durch Anschluß an eine Druckluftleitung erreichen. Das "POLYCLAV"-Einlaßventil entspricht der internationalen Norm für Reifenventile.

Das Aushärten im "POLYCLAV" (R)

a) Verwendung eines Wasserbades

Der "POLYCLAV" - Drucktopf wird soweit mit Wasser gefüllt, daß das Modell vollständig untertaucht und noch etwa 20 mm unter dem Wasserspiegel liegt. Dabei ist der Topf ca. zu 1/3 gefüllt. Die Wassertemperatur muß zu Beginn der Polymerisation unter Druck 30 - 33 °C betragen. (Nach Angabe der Firma DENTAURUM, Pforzheim)

Sobald das Modell eingesetzt ist, wird das Gefäß sofort verschlossen und unter Druck gesetzt. Zu diesem Zweck setzt man den Stecknippel des zum "POLYCLAV" gehörenden Druckschlauches, der an der Kompressoranlage angeschlossen ist, auf das Einlaßventil in der Mitte des "POLYCLAV" - Deckels und läßt solange Luft einströmen bis die rote Marke am Manometer (Abb. 1) erreicht ist, (ca. 2,2 atü) eventuell zuviel eingelassene Luft strömt durch das Sicherheitsventil automatisch wieder ab.

Der Topf bleibt bis zur vollständigen Aushärtung des Kunststoffes (bei PALADUR und PALAFERM 10 Minuten, bei ORTHOCRYL 30 Minuten) unter Druck. Sollte in dieser Zeit der Druck im Topf etwas nachlassen, was sich am Manometer anzeigt, so ist dies nach eigenen Ergebnissen für die blasenfreie Aushärtung des Kunststoffes ohne Bedeutung.

Wassertemperatur: GEIGER und BAILEY verwendeten bis 35°C, nach Angabe der Firma DENTAURUM (Herstellerfirma) ist ebenfalls eine Temperatur von 35°C günstig.

b) Verwendung des "POLYCLAV" ohne Wasserbad

Zur Herstellung von Prüfkörpern wurde der "POLYCLAV" (R) auch ohne Wasserbad verwendet.

Hierbei benötigt man zur Aushärtung der Kunststoffe nur 2,2 atü Druck.

Bedienungsanleitung für den "POLYCLAV"
(nach Angaben der Firma DENTAURUM)

1. Einlaßventil
(wie Autoreifenventil)
der Ventileinsatz muß stets bis zum Anschlag angezogen sein (nach rechts). Die Verschlusskappe ist mit einem Schlüssel zum Nachprüfen des Ventilsitzes versehen.
2. Manometer
mit rotem Markierungsstrich bei Betriebsdruck (2 atü)
3. Sicherheitsventil
tritt in Funktion, wenn das Gefäß um mehrere Teilstriche über die 2 kg/cm^2 Marke hinaus aufgepumpt wird und läßt dann den überschüssigen Druck ab. Das Sicherheitsventil sollte möglichst wenig in Anspruch genommen werden, d. h. das Gerät ist stets nur bis zur Arbeitsmarke aufzupumpen.
4. Schaltknebel
für Deckelverriegelung sowie Luftablaßhahn. Die Doppelfunktion ist eine unfehlbare Sicherung gegen das Öffnen des Gefäßes bei Druck. Beim Lösen der mechanischen Deckelverriegelung wird gleichzeitig ein Luftablaßhahn geöffnet und rascher Druckausgleich geschaffen.

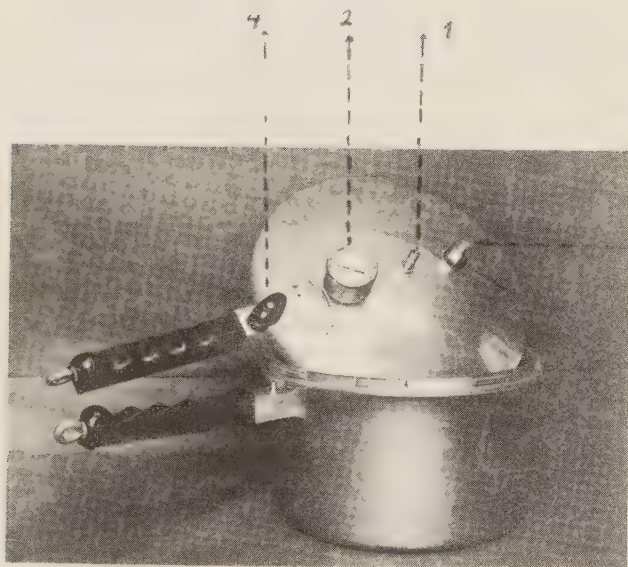


Abb. 1: "POLYCLAV" (R) der Firma Dentaureum, Pforzheim

Spezielle Untersuchungen

Die Untersuchungen bezogen sich auf das Gehalt an Restmonomer, die möglichen Farbveränderungen durch UV-Strahlung mit Wellenlänge 300 Å° , auf Veränderungen der Schlag- und Biegefestigkeit und auf die Oberflächenhärte. Es wurden die Werte verglichen, welche unter atmosphärischen und den Überdruck-Bedingungen im "POLYCLAV" erzielt werden konnten.

Gang der Untersuchungen

Die Prüfkörper der einzelnen Materialien wurden in den Abmessungen $15:10:5 \text{ mm}$ in einer Gipsform hergestellt. (DIN 53453)
Die zu untersuchenden Materialien wurden folgenden Polymerisationsbedingungen unterworfen:

- 1.) Material im "POLYCLAV" mit 2 atü Druck polymerisiert
- 2.) Material im "POLYCLAV" mit 2 atü Druck unter Wasser
gelagert polymerisiert
- 3.) Material bei atmosphärischen Bedingungen polymerisiert

Zur Aushärtung benötigten PALADUR und PALAFERM im "POLYCLAV" 8-10 Minuten, ORTHOCRYL dagegen 30 Minuten. Die Poren treten an die Oberfläche, wo sie durch Schleifen und Polieren beseitigt werden können.

Bei Aushärtung bei atmosphärischen Bedingungen in der Luft sind die Materialien selbst bei verschiedenen Mischungsverhältnissen z.B. 6:3, 5:2, nicht porenfrei, sondern durch und durch porenreich. Dies trifft besonders bei ORTHOCRYL zu. Die Farbe, die man mit ORTHOCRYL im "POLYCLAV" erzielen kann, fällt bei Erhärtung an der Luft wesentlich blasser aus.

Prüfung auf den Gehalt an Restmonomer

Vorbemerkung:

Unter Restmonomergehalt - auch als Residualmonomer bezeichnet - wird der prozentuale Anteil an nicht polymerisierten oder nicht polymerisierbaren reduzierenden Substanzen verstanden, die in jedem in labormäßiger Weise polymerisiertem Produkt vorhanden ist. Es erscheint nach den bisher in der Literatur festgelegten Ergebnissen unmöglich, einen 100%igen Polymerisationsgrad bei den üblichen Methoden der Verarbeitung zu erreichen. Die Bestimmung des Restmonomergehaltes ist für die Bestimmung des Endproduktes von entscheidender Bedeutung. Nach BAUER ist die Veränderung der Oberfläche durch Bildung kleiner Risse stark vom Monomergehalt abhängig. Es kann deshalb der Schluß gezogen werden, daß durch Sensibilisierung Monomerreste Entzündungserscheinungen hervorrufen können. Er betont, daß monomere Reste nicht nur Entzündungserscheinungen hervorrufen können, sondern auch Risse als Folge erhöhter Spannungs-korrosion mit nachfolgendem Bruch nach mehr oder minder langer Zeit.

SCHOONOVER beschreibt den Einfluß des Restmonomeren im Hinblick auf die Verringerung der Härte des Kunststoffes. Ausserdem kann, wie er schreibt, ungehärtetes Monomeres Gewebereizungen hervorrufen. Nach seinen Untersuchungen beträgt der Gehalt an ungebundenem Methacrylsäuremethylester nach normaler Polymerisation unter 1 %, während schnellhärtende Kunststoffe einen solchen bis 5 % aufweisen.

Nach anderen Autoren erzeugt monomerer Ester in konzentrierter Form Verätzungen der Schleimhaut, während er in geringer Dosis zu Krankheitszuständen wie übermäßiger oder verminderter Salivation, nervalen Beschwerden und ekzematösen Entzündungen auf allergischer Basis im Gesichtsbereich führen kann.

JANKE schreibt über seine klinischen Erfahrungen, daß normalerweise von den Patienten eine Prothese mit einem gewissen Monomergehalt ohne Beanstandung getragen wird, während besonders empfindliche Patienten bereits auf relativ geringe Anteile an unpolymerisiertem Methacrylsäuremethylester mit leichteren oder schweren Krankheitserscheinungen antworten.

Das Problem des Restmonomer und seiner Schädigung besteht nach wie vor, und man versucht durch neue Methoden und verbesserte Materialien die schädigenden Wirkungen auszuschalten. So versucht man nun seit Jahren, neben der Molekulargewichtsbestimmung auch den uns besonders interessierenden Gehalt an Residualmonomer in den Polymerisaten festzustellen. SANTORIK erprobte dies durch die spektrophotometrische Analyse, konnte jedoch damit (SANTORIK zitiert nach v. SPRETER) keine genauen Meßergebnisse erzielen.

SCHOONOVER hat eine quantitative Methode zur Bestimmung des Restmonomergehaltes angegeben. Sie besteht darin, daß die gewogene Probe zunächst in Benzol gelöst wird. Danach wird in einem Kältevakuum das Lösungsmittel und das Monomere zum Verdampfen gebracht, wobei schließlich der polymere Anteil in Pulverform allein übrig bleibt. Die Gewichts Differenz ergibt den Monomergehalt.

Im März 1950 und April 1951 hat W. BAUER, Darmstadt, zwei Arbeiten über eine von ihm entwickelte Schnellmethode zur Bestimmung der Vollständigkeit der Polymerisation von Kunststoffen veröffentlicht. Sie beruht darauf, daß der Kunststoff-Prüfkörper in einem Glycerin-Bad von 170°C eingetaucht wird. Ein unvollständig polymerisiertes Produkt zeigt bei dieser Prüfmethode meist bereits nach 10 bis 15 Sekunden Tauchzeit die Bildung einer großen Zahl kleiner Blasen an der Oberfläche des Prüfkörpers. Ein vollständig durchpolymerisiertes Material ergibt auch bei stundenlanger Erwärmung keine Blasen. Tritt Blasenbildung nach mehr als 30 Sekunden auf, so ist der Gehalt an monomerem Ester so gering, daß nach bisherigen Kenntnissen keine besonderen Nachteile zu erwarten sind. Die Entstehung der Blasen beim Eintauchen des Prüfkörpers in das Glycerinbad von 170°C beruht auf folgendem Vorgang:

Der monomere Methacrylsäuremethylester siedet bei $100,3^{\circ}\text{C}$. Da er sich aber innerhalb des polymerisierten Gefüges eingeschlossen befindet, muß dieses erst durch Erwärmen auf den Erweichungsintervall von $160 - 200^{\circ}\text{C}$ für einen schnellen Durchtritt des monomeren Gases befähigt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung des Restmonomer wird durch RIDDLE empfohlen, die von HEINDL angewandt wurde.

Die nachfolgenden Versuche wurden nach dieser Methode angestellt.

Verfahren bei der Prüfung auf Restmonomergehalt

Von jeder Materialsorte wurden je 3 x 4 Prüfkörper zum Versuch bei atmosphärischen Bedingungen in der Luft, im "POLYCLAV" mit Druck und im "POLYCLAV" mit Druck und Wasser hergestellt.

Von der Probe wurden 0,5 g separiert (Kontrolle mit der SAUTER-MONOPAN-ANALYSENWAAGE) (Abb. 2) und in Aceton aufgelöst. Diese 0,5 g Probe wurde in ein mit 10 ml Aceton gefülltes Reagenzglas gelegt und 8 Tage bei einer Temperatur von + 10°C dunkel aufbewahrt. Nach 8 Tagen resultierte daraus eine acetonische Lösung, in die 10 ml einer Methanol-Wasser-Mischung (4:1) und 5 ml einer 0,1 n Natronlauge hinzugefügt wurde. Diese Lösung blieb 60 Minuten bei Zimmertemperatur (20°C) stehen und wurde danach unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit 0,1 n Salzsäure zurücktitriert.

Ergebnisse

Diese Versuchsergebnisse sind in Tabelle Nr. 1 zusammengestellt. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß bei allen diesen drei Kunststoffen, von denen mit Druck und ohne Druck Versuchskörper hergestellt wurden, Restmonomere vorhanden sind. Besonders bei dem Kunststoff Orthocryl ist wesentlich mehr Restmonomer vorhanden als bei Paladur und Palaferm.

Untersuchung der gemessenen Größe und absoluten Werte

Die Berechnung des Restmonomergehaltes geschieht, indem man vergleichsweise aus der in die acetonische Lösung zugegebenen Menge von 5 ml NaOH und aus der für die Titration bis zum Neutralpunkt notwendigen Menge von 0,1 n HCL auf die Menge von 5 ml NaOH schließen kann, die durch das Restmonomer aufgebraucht wurde.

HEINDL stellte fest, daß 13 mg monomere Kunststoffflüssigkeit (= 1 Tropfen aus einer 1 ml Pipette) 0,60 ml NaOH verbraucht.

Dadurch errechnet sich der Anteil an Restmonomer in mg.

Hieraus wiederum kann man auf den prozentualen Anteil (Gewichtsanteil) des Restmonomer am Gesamtgewicht des Prüfkörpers schließen, dessen Gewicht 0,5 g beträgt.



Abb. 2: SAUTER-MONOPAN-ANALYSENWAAGE

Farbbeständigkeit

Allgemeines

Die Farbbeständigkeit spielt bei Kronen und Füllungen besonders im Frontzahnbereich aus kosmetischer Sicht eine große Rolle, da Farbbänderungen dort besonders stark auffallen; denn bei manchen Selbstpolymerisaten tritt schon nach kurzer Tragzeit eine solche Farbveränderung auf. Die Schuld an solchen Farbbänderungen liegt bei den Startersubstanzen, die wie die tertiären Amine eine stark gelbliche Eigenfärbung annehmen können. (HEINDL)

Ebenso übt der UV - Anteil des Sonnenlichtes eine farbverändernde Wirkung aus.



Abb. 3: ORIGINAL HANAU HÖHENSONNE 99

Gang der Untersuchungen

Es wurden wie beim Versuch der Bestimmung des Restmonomer Prüfkörpers im Verhältnis 15 : 10 : 5 mm hergestellt, diese in Gips eingebettet, so daß nur eine Fläche sichtbar blieb und diese Fläche nun wie folgt der UV-Strahlung ausgesetzt: Die Bestrahlung fand mit einer "ORIGINAL HANAU HÖHENSONNE 99" (Abb. 3) statt, die teilweise verspiegelt ist, so daß die Strahlen nur nach vorne und nach der Seite hin austreten können. Um die seitlichen Strahlungsverluste zu vermeiden, stellte man die Lampe vor einen Papptrichter, der innenwandig mit Silberpapier spiegelartig ausgekleidet war. Die Entfernung zwischen der "Höhensonne" und den Versuchskörpern betrug 75 cm, davon entfielen 70 cm auf die Länge des Trichters.

Nun wurden die Proben 10 Stunden der UV-Strahlung ausgesetzt. Bereits nach einer Stunde Bestrahlungsdauer zeigte sich auf den Prüfkörpern ein spiegelnder Glanz. Die Prüfkörper wurden allmählich rauh und blieben so bis zum Ende der Bestrahlungszeit. Diese Feststellung entspricht auch den Wahrnehmungen von FISCHER und anderen Autoren. Nach 10stündiger Bestrahlung durch UV-Strahlung zeigten die bestrahlten Prüfkörper eine deutlich gelbe Färbung gegenüber den nicht bestrahlten Prüfkörpern.

Eine photometrische Untersuchung mit dem "BECKMANN DB, SPECTROPHOTOMETER" (Abb. 4) ergab das gleiche Ergebnis. Gemessen wird dabei die relative Absorption der bestrahlten Prüfkörper im Vergleich zu den unbestrahlten.

Mit Aceton wurde sowohl von den bestrahlten als auch von den unbestrahlten Prüfkörpern eine 10%ige Lösung hergestellt.

Die Bestimmung der Null-Linie geschah durch Aceton, das in diesem Versuch als Lösungsmittel verwendet wurde.

Es besteht nun nach der Bestrahlung eine deutliche Farbänderung bei allen Kunststoffen, deren Prüfkörper sowohl bei atmosphärischen Bedingungen als auch unter Druck im "POLYCLAV" hergestellt wurden, gegenüber den nicht bestrahlten Kontrollprüfkörpern.

Die Ergebnisse zeigt die Tafel Nr. 2



Abb. 4: BECKMANN DB, SPECTROPHOTOMETER

Schlagzähigkeit und Biegefestigkeit

Zur Bestimmung der Schlagzähigkeit müssen Prüfkörper im Verhältnis 4 : 10 : 12 mm hergestellt werden, während für die Biegefestigkeit die gleichen Versuchskörpermaße gelten wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Der Versuch wurde mit dem "DYNSTAT GERÄT" (Abb. 5) durchgeführt. (Firma FRANK, Berlin)

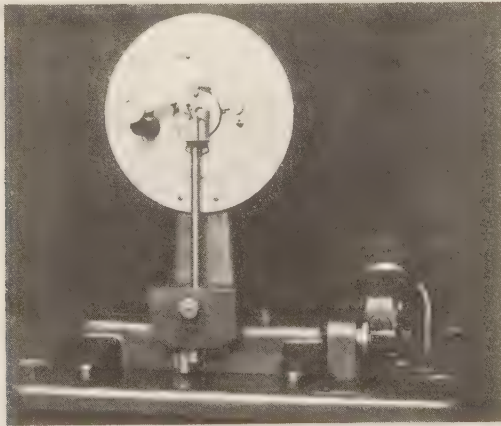


Abb. 5: DYNSTAT GERÄT

Für den Schlag-Biegeversuch wird ein Schlaggewicht von 10 kg, für den Biegeversuch ein Biegegewicht von 50 kg verwendet. Die bei den Versuchen abgelesenen Werte: verbrauchte Schlagarbeiten A_n (kgcm) und Biegemoment M (kgcm) werden in eine Werttabelle eingetragen. Die gesuchten Größen "Schlagzähigkeit" und "Biegefestigkeit" lassen sich aus den Formeln berechnen:

Werttabelle des Biegeversuches Tabelle Nr. 3

$$\text{Schlagzähigkeit : } a_n = \frac{A_n \text{ (Kg)}}{b \cdot h \text{ (cm)}}$$

$$\text{Biegefestigkeit : } s_{bB} = \frac{M \text{ (Kg)}}{W \text{ (qcm)}}$$

A_n : Schlagarbeit b : Breite

der Prüfkörper
: in Probenmitte

M : Biegemoment h : Dicke

Wie die Tafel Nr. 3 (Werttabelle des Biegeversuches) zeigt, ergibt sich beim Biegeversuch ein klarer Unterschied zwischen den unter atmosphärischen Bedingungen und den unter Druck im "POLYCLAV" (R) hergestellten Prüfkörpern, während beim Schlagversuch (Tabelle Nr. 4) dieser Unterschied nicht feststellbar ist.

Obwohl beim Schlagversuch die Prüfkörper jeweils aus einem Stück geschnitten wurden, ergaben sich trotzdem unterschiedliche Schlagwerte.

Oberflächenhärte

Die Bestimmung der Oberflächenhärte wurde mit dem Gerät "SKLEROGRAF" (ROELL & KORTHAUS KG) durchgeführt. (Abb. 6)

Bei der Prüfung zieht man die Fallstange bis über die Sperrvorrichtung hoch. Der Hammer am unteren Ende der Fallstange schlägt mit seiner Prüfkugel auf das zu prüfende Werkstück und prallt zurück. Durch die im Kopf des Gerätes eingebaute Fangvorrichtung wird die Fallstange in ihrer größten Rückprallhöhe festgehalten. Bei dieser Prüfung muß der Versuch bei jedem Prüfkörper 4 - 5 x in benachbarter Stelle wiederholt werden, da nach den Angaben des Herstellers (ROELL & KORTHAUS KG) "schon beim zweiten Aufschlag auf den gleichen Punkt sich ein höherer, falscher Wert ergibt"!

Der errechnete Mittelwert ist dann maßgebend. Der obere Rand des Hammers zeigt auf der Skala den Rückprallwert an, den man mit Hilfe der Vergleichstabelle entsprechend auswerten kann. Zwischen den Materialien, die zur Prüfung verwendet wurden, zeigte Orthocryl, das unter atmosphärischen Bedingungen hergestellt wurde, die geringste Oberflächenhärte.

Die weiteren Ergebnisse zeigt die Tafel Nr. 5.

Bei den Untersuchungen wurde sichergestellt, daß bei mehrmaligem Versuch mit einem Prüfkörper stets andere Punkte getroffen wurden.

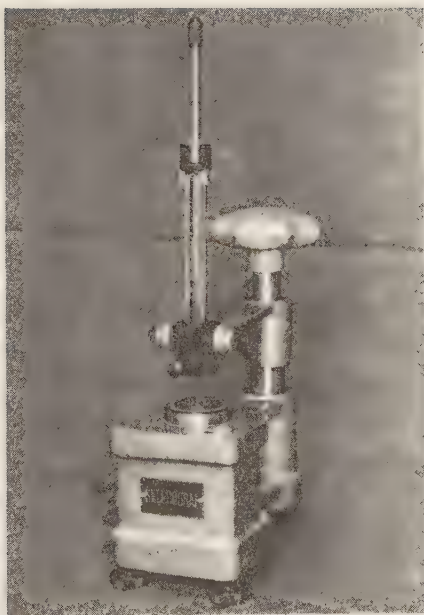


Abb. 6: "SKLEROGRAF" der Firma ROELL & KORTHAUS KG

Diskussion, Ergebnisse, Zusammenfassung

Zu vergleichenden Untersuchungen zur Feststellung der Verbesserung des Polymerisations-Endproduktes standen ORTHOCRYL, PALAFERM, PALADUR und das Luftdruck-Polymerisations-Gerät "POLYCLAV" (R) zur Verfügung, wobei die Polymerisation unter atmosphärischen Bedingungen und im "POLYCLAV" (R) mit 2,2 atü Druck und mit Druck und unter Wasser ablief.

Von Interesse war bei diesen Untersuchungen, ob durch unter Druck im "POLYCLAV" (R) ablaufende Polymerisation ein Endprodukt mit verbesserten Eigenschaften erreichbar ist. Hier nun muß erwähnt werden, daß es bisher nicht möglich war, bei Autoplasten unter labormäßigem Polymerisationsablauf porenlose Arbeitsstücke zu erzielen. Durch Verwendung des "POLYCLAV" (R) ist dies jedoch durchaus erreichbar, dies läßt sich besonders leicht bei glasklaren Autoplasten feststellen.

Außer dieser positiven Eigenschaft läßt sich durch Druckanwendung ein kompaktes und festes Endprodukt gewinnen. ORTHOCRYL wird durch Polymerisation unter Druck glashart, jedoch auch brüchig, was bei Verwendung dieses Materials zu Prothesen und kieferorthopädischen Apparaten nicht besonders günstig ist, da es leicht zum Bruch kommen kann. Bei den unter Druckanwendung im "POLYCLAV" (R) einerseits und unter atmosphärischen Bedingungen andererseits polymerisierten Endprodukten ist der Restmonomergehalt fast gleich.

Gleichzeitig bewirkt der durch das umgebende Wasser auf das Polymerisat übertragene Druck eine erhebliche Materialverdichtung.

Hierzu ist jedoch zu erwähnen, daß ORTHOCRYL am meisten Restmonomer enthält, nämlich 6 % mehr als PALADUR und PALAFERM.

Die physikalischen Eigenschaften ließen sich durch Verwendung des "POLYCLAV" (R) wesentlich verbessern gegenüber den Werten bei der Aushärtung unter atmosphärischen Bedingungen. Ebenso zeigt der Biegeversuch bei Verwendung des "POLYCLAV" (R) eine fast doppelt so große Biegefestigkeit an Polymerisationsproben gegenüber den normal polymerisierten Produkten.

Die Farbveränderungen sind bei allen Materialien fast gleich. Zu erwähnen ist, daß die Oberflächenhärte bei ORTHOCRYL, das unter atmosphärischen Bedingungen polymerisierte, am geringsten ist.

Tabelle Nr. 1

Substanz	Aceton	Methanol Wasser 4 : 1	O.l NaOH	Phenol- phthalein	Stunde stehen	O.ln HCl	Restmonomer	%
PALAFERM atmosph.Bed.	10 ml	10 ml	5 ml	1 Tropfen	1	3,-	43,3 mg	8,66
PALAFERM mit Druck 2,2 atü	"	"	"	"	"	3,3	39,- mg	7,8
PALAFERM mit Druck und Wasser	"	"	"	"	"	3,-	43,3 mg	8,66
ORTHOERYL atmosph.Bed.	"	"	"	"	"	1,9	67,1 mg	13,42
ORTHOERYL mit Druck 2,2 atü	"	"	"	"	"	1,75	70,- mg	14,-
ORTHOERYL mit Druck u. Wasser	"	"	"	"	"	1,95	67,- mg	13,4
PALADUR atmosph.Bed.	"	"	"	"	"	3,4	35,- mg	7,-
PALADUR mit Druck 2,2 atü	"	"	"	"	"	3,35	34,8 mg	6,96
PALADUR mit Druck u. Wasser	"	"	"	"	"	3,35	34,8 mg	6,96

Bestimmung des Restmonomergehaltes in Abhängigkeit von der Polymerisationsart:

1. unter atmosphärischer Bedingung
2. Polymerisation im POLYKLAV mit Wasser und Druck 2, 2 atü
3. Polymerisation im POLYKLAV ohne Wasser mit Druck 2,2, atü

SUBSTANZ	MIT UV-STRALUNG	OHNE UV-STRALUNG
PALAFERM atmosph. Bedingung	97,- mu	99,- mu
PALAFERM mit Druck 2,2 atü	81,5 mu	85,- mu
PALAFERM mit Druck und Wasser	89,- mu	95,- mu
ORTHOCRYL atmosph. Bedingung	87,- mu	93,5 mu
ORTHOCRYL mit Druck 2,2 atü	89,- mu	96,5 mu
ORTHOCRYL mit Druck und Wasser	89,5 mu	95,5 mu
PALADUR atmosph. Bedingung	87,- mu	95,5 mu
PALADUR mit Druck 2,2 atü	86,5 mu	94,5 mu
PALADUR mit Druck und Wasser	87,5 mu	97,- mu

T A F E L Nr,2

Die Absorption mit und ohne UV-Bestrahlung in Abhängigkeit von der Polymerisationsart

1. unter atmosphärischer Bedingung
2. Polymerisation im POLYKLAV mit Wasser und Druck 2,2atü
3. Polymerisation im POLYKLAV ohne Wasser mit Druck 2,2atü

PALAFERM	atmosph. Bed.	mit Druck 2atü Überdr.	mit Druck und Wasser
1	17,5 kg cm	31,- kg cm	29,5 kg cm
2	18,5 kg cm	32,- kg cm	29,5 kg cm
3	19,- kg cm	31,- kg cm	30,- kg cm
4	18,- kg cm	32,- kg cm	31,- kg cm
5	19,- kg cm	32,- kg cm	30,- kg cm
ORTHOCRYL	atmosph. Bed.	mit Druck 2atü Überdr.	mit Druck und Wasser
1	24,- kg cm	28,- kg cm	32,5 kg cm
2	23,- kg cm	28,5 kg cm	32,- kg cm
3	23,- kg cm	28,- kg cm	31,5 kg cm
4	24,- kg cm	28,- kg cm	32,- kg cm
5	23,5 kg cm	28,5 kg cm	32,5 kg cm
PALADUR	atmosph. Bed.	mit Druck 2atü Überdr.	mit Druck und Wasser
1	23,5 kg cm	32,- kg cm	28,5 kg cm
2	24,- kg cm	31,5 kg cm	29,- kg cm
3	24,5 kg cm	30,5 kg cm	29,- kg cm
4	24,5 kg cm	31,5 kg cm	29,- kg cm
5	24,- kg cm	32,- kg cm	29,- kg cm

T A F E L Nr. 3

Das Biegemoment in Abhängigkeit von der Polymerisationsart

1. Polymerisation unter atmosphärischen Bedingungen
2. Polymerisation im POLYKLAV mit 2,2atü Druck und Wasser
3. Polymerisation mit 2,2atü Druck ohne Wasser

Auswertung der verbrauchten Schlagarbeit

Art des Kunststoffes unter Druck von 2,2 kg/-cm ²	Verbrauchte Schlagar- beit in kg cm
ORTHOCRYL unter 2,2Atü Druck	9,1 kg cm
	7,8 kg cm
	8,8 kg cm
	9,7 kg cm
	7,4 kg cm
PALAFERM unter 2,2Atü Druck	8,- kg cm
	6,5 kg cm
	9,2 kg cm
	6,1 kg cm
	8,5 kg cm
PALADUR unter 2,2Atü Druck	9,- kg cm
	9,5 kg cm
	7,- kg cm
	9,9 kg cm
	8,5 kg cm

T A F E L Nr. 4

SUBSTANZ	RÜCKPRALLHÖHE "SKLEROGRAF" in mm	SHOREHÄRTE
PALAFERM atmosph. Bedingungen	54	55
PALAFERM mit Druck 2atü Überdruck	56	58
PALAFERM mit Druck und Wasser	42	41
ORTHOCRYL atmosph. Bedingungen	34	32
ORTHOCRYL mit Druck 2atü Überdruck	54	55
ORTHOCRYL mit Druck und Wasser	55	56
PALADUR atmosph. Bedingungen	50	50
PALADUR mit Druck 2atü Überdruck	51	51
PALADUR mit Druck und Wasser	42	41

Bestimmung der Oberflächenhärte=Shorehärte
in Abhängigkeit von der Polymerisationsart(1.2.3.)

T A F E L Nr.5

SCHRIFTTUM

- 1) BAUER, W. : Schnellmethode zur Bestimmung der Vollständigkeit der Polymerisation von Methacrylharzen. Kunststoffe, 40 : 3 (1950)
- 2) CASTAGNOLA, L. und MARX : Über die Polymerisationsvorgänge und Farbveränderungen der selbstpolymerisierenden Kunstharze.
Dtsch.zahnärztl.Z. 13 : 1345 (1958)
- 3) DALE und SMITH, E. : Complete denture relines with autopolymerizing acrylic resin processed in water under air pressure.
J.Prosth.Dent. 18 : 103 - 115 (1967)
- 4) EICHNER, K. : Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe und ihrer Verarbeitung.
Berlinische Verlagsanstalt GmbH, 2.Aufl. (1967)
- 5) FISCHER, C.H. : Die Porosität schnellhärtender Kunststoffe.
Stoma, 6 : 76 (1953)
- 6) FISCHER, C.H. : Experimentelle Untersuchungen über die Ritzhärte und Schleiffestigkeit zahnärztlicher Polymerisationskunststoffe
6 : 165 (1953)
- 7) FRITZ, W. : Vergleichende Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften schnellhärtender und normal polymerisierender Kunststoffe.
Med.Diss.Greifswald (1957)
- 8) HEINDL, M. : Zahnfarbene Autoplaste.
Med.Diss.Erlangen (1965)
- 9) HENKEL, G. : Über die Höhe der Restmonomerabgabe bei verschiedenen Kunststoffen.
Dtsch.Kieferheilk. und Zentralblatt
35 : 9 (1951)

- 10) JANKE, G. : Über das Residualmonomer und die Schnellmethode nach W.BAUER zur Bestimmung derselben in Stoma 6 : 109 - 118 (1953)
- 11) JANKE, G. : Probleme der Kunststofftechnik in: Dtsch.zahnärztl.Z.2, Prothetik und Werkstoffkunde (1953)
- 12) MELVILLE, Sir H. : Makromoleküle Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig (1963)
- 13) PEWER, H. : Einführung in die zahnärztlichen Kunststoffprobleme in: Dtsch.zahnärztl.Z. 13.: 1345 (1958)
- 14) RIDDLE, E.H. : Monomeric Acrylic Esters. Reinhold Publishing Corp. (1954)
- 15) ROTH, H.P. : Experimentelle Untersuchungen über die Permeation von Speichelbakterien bei zahnfarbenen Kunststoffen. Med.Diss. Erlangen (1967)
- 16) SANTORIK : Neue Untersuchungen über sogenannte selbstpolymerisierende Kunstharze. Schweizerische Monatsschrift für Zahnheilkunde 60 : 1198 (1950)
- 17) SPRETER v.KREUDENSTEIN : Kariestherapie mit schnellhärtenden Kunststoffen. Carl Hanser Verlag München (1952)
- 18) STAUDINGER, H. : Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer Verlag, Berlin (1932)
- 19) WEIKART, P. : Werkstoffkunde für Zahnärzte, Carl Hanser Verlag München (1966)

An dieser Stelle möchte ich besonders
herzlichen Dank Herrn Privatdozent
Dr. L. KOBES für die Überlassung des
Themas sowie für seine wertvolle Hil-
fe und Unterstützung bei der Ausarbei-
tung sagen.

Für die kostenlose Überlassung des
Luftdruck-Polymerisations-Gerätes
"POLYCLAV" (R) für die Dauer meiner
Versuche danke ich der Firma Den-
taurum in Pforzheim herzlich.

LEBENS LAUF

Als Sohn des Kaufmannes Hadji Mazouri wurde ich am 11.9.1927 in Rasht/Iran geboren. Von meinem 6. Lebensjahr an besuchte ich zuerst die Volksschule in Rasht/Iran; danach die Oberschule in Rasht und Teheran. Nach meiner erfolgreich abgelegten Reifeprüfung mußte ich zuerst eine 2jährige Wehrpflicht ableisten. Danach war ich einige Jahre im Geschäft meines Vaters selbstständig tätig. Nach dem Tode meines Vaters löste ich das Geschäft auf und reiste im Herbst 1957 nach Deutschland. Nach einem halben Jahr, das der Vervollkommnung meiner Deutschkenntnisse diente, begann ich im Sommer 1958 in Frankfurt am Main das Studium der Zahnheilkunde. 1961 kam ich nach Erlangen, wo ich ein Jahr darauf mein Physikum ablegte. Im Sommer 1965 bestand ich mein Staatsexamen und bin seitdem als Assistent bei einem Zahnarzt in Nürnberg tätig.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 2 29 90